Ueber

zwei stereoisomere Oxime des Dypnon's.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

kgl. bayr. Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Alfred Wirth
aus Lohr a. M.

ACAD. LAND BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 2. März 1903.

Erlangen, 1903.
Druck der Universitäts-Buchdruckerei von E. Th. Jacob.

151

Gedruckt mit Genehmigung der hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Erlangen.
Dekan: Herr Prof. Dr. E. Wiedemann.
Referent: Herr Prof. Dr. O. Fischer.

Meiner lieben Mutter

und dem Andenken

meines teuren Vaters

in Dankbarkeit

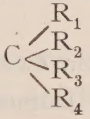
gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549826_0007

In den sechziger Jahren des vorigen Jahrhunderts lernte man zum erstenmale mit Sicherheit Fälle von Isomerie kennen, welche sich durch die Strukturtheorie nicht erklären liessen. Durch van't Hoff's berühmte Hypothese vom asymmetrischen Kohlenstoffatome gelang es, diese Isomerien durch verschiedene räumliche Lagerung der Atome im Moleküle zu erklären, womit die Grundlagen für die Stereochemie gegeben waren.

Lange Zeit war van't Hoffs Anschauung nur auf das Kohlenstoffatom beschränkt, indem die räumliche Isomerie entweder auf dem Vorhandensein eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome



oder auf verschiedene Verteilung der Substituenten in einem Complexe von zwei doppelt gebundenen Kohlenstoffatomen

$$> C = C <$$

beruhte.

Da entdeckten im Jahre 1888 V. Meyer und Goldschmidt[1]) zwei verschiedene Benzildioxime und ein Jahr später Beckmann[2]) ein Isomeres des bekannten Benzaldoxim's.

---

1) Ber. XXI 809.

2) Ber. XXII 429, 516, 1531, 1591.

V. Meyer und Goldschmidt glaubten die Isomerie dieser Oxime auf räumliche Ursachen zurückführen zu müssen, bedingt durch beschränkte Drehbarkeit der mit * bezeichneten Kohlenstoffatome, wie bei folgenden Formeln zum Ausdruck kommt:

$$\begin{array}{ll} C_6H_5—C^* = NOH & C_6H_5—C^* = NOH \\ \quad\quad | & \quad\quad | \\ C_6H_5—C^* = NOH & HON=C^*—C_6H_5. \end{array}$$

Beckmann dagegen glaubte, dass die beiden Benzaldoxime in ihrer Struktur verschieden wären und diskutierte folgende Formeln

$$C_6H_5CH = NOH \text{ und } C_6H_5CH{=}NH \quad (\text{O})$$

Aber noch in demselben Jahre bewies Goldschmidt[1]) mit Hilfe von Phenylcyanat, dass beide isomere Benzaldoxime eine Hydroxylgruppe enthalten müssen, dass beiden also ein und dieselbe Strukturformel nämlich

$$C_6H_5—CH = NOH$$

zukomme.

Dadurch konnte kein Zweifel mehr obwalten, dass hier wirklich räumliche Isomerie vorliegt, die Frage war nur, ob diese Isomerie durch das Kohlenstoffatom oder durch das Stickstoffatom bedingt ist.

Die erstere Ansicht war schon dadurch unwahrscheinlich geworden, dass Auwers[2]) noch ein drittes Benzildioxim entdeckte.

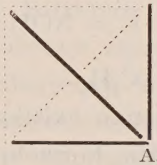
Fast zu gleicher Zeit traten Hantzsch und Werner[3]) mit ihrer Ansicht über die Richtung der Valenzen am Stickstoffatom auf, die alsbald allgemeine

1) Ber. XXII 3113.
2) Ber. XXII (3113) 705.
3) Ber. XXIII 11.

Aufnahme — auch von V. Meyer und Auwers — fand.

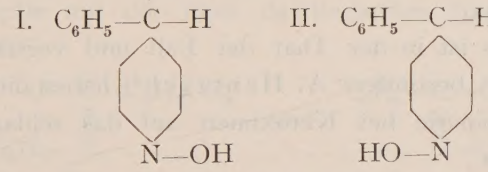
Während man nämlich früher annahm, dass die drei Valenzen des Stickstoffatoms in einer Ebene liegen, kamen jene Forscher zu der Auffassung, dass dies nicht der Fall sei.

Denkt man sich das Stickstoffatom in dem einen Endpunkte eines Tetraeders, so sind nach Hantzsch und Werner seine drei Valenzen durch die drei Kanten repräsentiert, welche von diesem Endpunkte ausgehen, kurz die Valenzverteilung im Stickstoffatom wird durch folgendes Bild veranschaulicht:



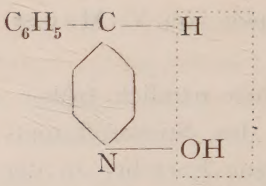
wobei das eigentliche Stickstoffatom sich im Punkte A befindet und die stark ausgezogenen Linien die Valenzen vorstellen.

Unter Zugrundelegung derselben Anschauung würde die Isomerie bei den Benzaldoximen nach folgenden Formeln zu erklären sein:



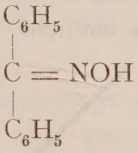
käme also auf die Isomerie, wie sie bei der Fumar- und Maleïnsäure schon länger bekannt ist, zurück.

Wie man ohne weiteres sieht, kann von diesen beiden Oximen nur das mit I. bezeichnete leicht Wasser abspalten und in ein Nitril übergehen:

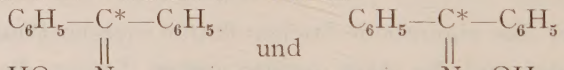


In der That unterscheiden sich beide Benzaldoxime gerade dadurch, dass das eine leicht ein Nitril bildet, das andere nicht.

Indem man diese Anschauung auf die Oxime der Ketone übertrug, war vorauszusehen, dass das Oxim des Benzophenon's:



nur in einer Modifikation existieren konnte, denn die räumlich zu denkenden Formeln:



sind natürlich identisch.

Wenn aber der eine kohlenstoffhaltige Substituent an dem mit * bezeichneten Kohlenstoffatom von dem anderen verschieden war, so musste räumliche Isomerie auftreten.

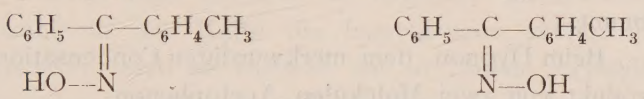
Dies ist in der That der Fall und verschiedene Forscher, besonders A. Hantzsch[1]) haben die räumliche Isomerie bei Ketoximen auf das schlagendste bewiesen.

Wählen wir nur das Beispiel des p-Toluylphenylketoxim's. Es wurde in zwei Isomeren erhalten, von denen das eine bei 115—116°, das andere aber bei 154° schmolz.

1) Ber. XXIV 51.

Die Isomerie dieser Oxime musste nach der Annahme von Hantzsch und Werner durch folgende Formeln zum Ausdruck gebracht werden.

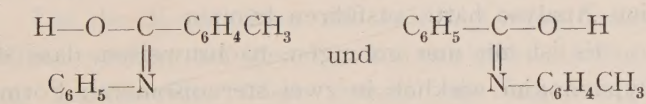
I. II.



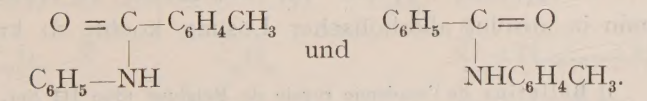
Um nun festzustellen, welche Configuration dem einen oder anderem Oxime zukommt, hat sich die sogenannte Beckmann'sche Umlagerung als besonders geeignet erwiesen.

Indem man die Oxime mit sauren Agentien (wie conc. Schwefelsäure, Salzsäure und besonders Phosphorpentachlorid in absolut äther. Lösung) behandelt, erleiden sie eine Umlagerung in Säureanilide und es zeigte sich, dass die stereoisomeren Oxime dabei untereinander verschiedene Säureanilide gaben. Im Falle des p-Toluylphenylketoxim's gab das bei 115° schmelzende das p-Toluid der Benzoesäure, während das bei 154° schmelzende das Anilid der p-Toluylsäure lieferte.

Es lässt sich dies unter Zugrundelegung der obigen Formeln leicht verstehen, wenn man die Hydroxylgruppe mit der über ihr liegenden Gruppe vertauscht:



Diese Formeln sind aber tautomer mit den folgenden:



Hantzsch schloss daraus mit vollem Recht, dass

dem bei 115—116⁰ schmelzendem Oxim, das also bei der Umlagerung das Anilid der p-Toluylsäure gibt, die Formel I, dem andern, bei 154⁰ schmelzenden das das Toluid der Benzoesäure liefert, die Formel II zukommt.

Beim Dypnon, dem merkwürdigen Condensationsprodukt von zwei Molekülen Acetophenon

$$C_6H_5{-}CO{-}CH\,H_2 + O\,C{<}^{C_6H_5}_{CH_3} =$$

$$C_6H_5{-}CO{-}CH = \underset{\displaystyle CH_3}{\overset{|}{C}}{-}C_6H_5$$

war eine ähnliche Isomerie bei den Oximen zu erwarten.

Das Oxim des Dypnon's wurde zuerst von Delacre[1]) dargestellt durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Dypnon. Er hatte einen weissen krystallinisch glänzenden Körper erhalten, der bei 65⁰ schmolz. Die Analyse desselben stimmte indessen recht schlecht auf das Oxim. Er führte nur eine Stickstoffbestimmung aus und fand 7 %, während sich 5,9 % berechnen. Ferner gibt er an, ein zweites vom Sm. P. 113,5 erhalten zu haben, von dem er vermutete, dass es ein Isomeres des vorhergehenden ist. Die Menge desselben war aber zu gering, als dass er auch nur eine Analyse hätte ausführen können.

Es ist mir nun gelungen, nachzuweisen, dass das Dypnonoxim wirklich in zwei stereoisomeren Formen existiert.

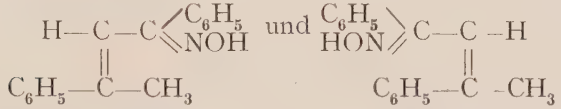
Wenn man Dypnon mit salzsaurem Hydroxylamin in absolut alkoholischer Lösung kocht, so kry-

1) **Bulletins** de l'académie royale de Belgique 1890 III Ser. 20 pag. 465.

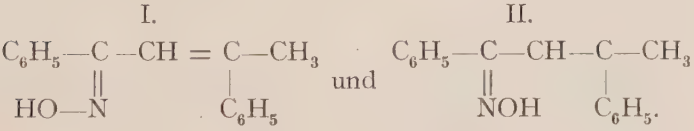
stallisiert neben unverändertem Hydroxylamin in derben rhomboëdrischen Krystallen ein Oxim aus, das in reinem Zustande den Sm. P. 128° zeigt.

Wenn man dagegen in neutraler alkoholischer Lösung in der Kälte die Ingredienzen aufeinander einwirken lässt, so entsteht ein in Nadeln krystallisierendes bei 78° schmelzendes Oxim, von dem Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigte, dass es mit obigem isomer ist.

Diese Isomerie liesse sich in zweierlei Art erklären, einerseits durch die Cis-Transisomerie bei der doppelten Bindung

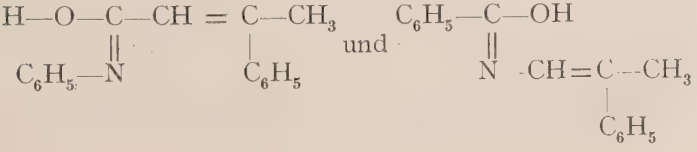


andererseits durch die Syn- und Antiisomerie, wie wir sie bei obigen Oximen besprochen haben, im Sinne folgender Formeln:

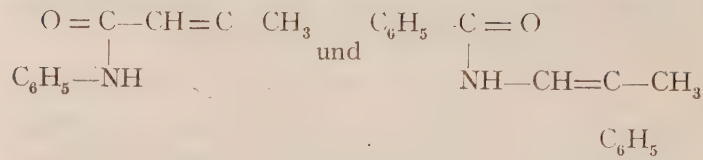


Die Untersuchung scheint uns mehr für die letzte Anschauung zu sprechen.

Um die Konstitution der beiden Oxime festzustellen, wurden sie der Beckmann'schen Umlagerung unterworfen. Diese musste im Sinne obiger Formeln in folgender Weise verlaufen:



deren tautomere Formen



sind.

In der That lieferte das bei 128° schmelzende Oxim ein Anilid, welches eine dem Oxim gleiche Zusammensetzung zeigte und welches beim Erhitzen mit concentrierter Salzsäure unter Druck auf 150° Anilin lieferte.

Diesem musste also offenbar die Constitution entsprechend der Formel I zukommen.

Weit schwieriger war das andere Oxim umzulagern. Erwärmen mit conc. Schwefelsäure auf 100° veränderte es ebensowenig wie die Einwirkung von Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung selbst bei Wasserbadtemperatur. Als es aber mit conc. Salzsäure unter Druck auf 180° erhitzt wurde, konnte Benzoesäure in grössere Menge nachgewiesen werden.

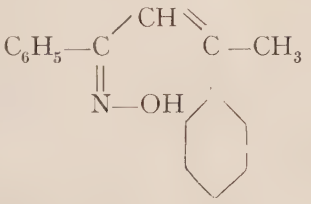
Damit ist die Formel II für das bei 78° schmelzende Oxim bestätigt.

Dass sich dieses Oxim so schwer umlagern lässt, erscheint schon bei grob mechanischer Betrachtung deswegen begreiflich, weil die Umlagerung einen Platzwechsel zwischen der Hydroxyl und der sehr umfangreichen Methyl-phenyl-äthylengruppe voraussetzt. Dass diese letztere Gruppe schwieriger wandert als Phenyl, dürfte ohne weiteres begreiflich sein. Ausserdem sind Fälle bekannt, bei denen die Beckmann'sche Umlagerung auch nicht durchgeführt wer-

den konnte, ich erwähne nur die Oxime des Thienylphenylketon's[1]) und des Benzoanticyanaldoxim's[2]).

Die Reaktionsunfähigkeit der Hydroxylgruppen im Oxim II kann aber noch einen anderen Grund haben.

Construiert man sich am Modell die Formel desselben, so bemerkt man, dass die Hydroxylgruppe dem Phenylreste sehr nahe ist, wie man auch aus der in die Ebene übertragenen Formel ersehen kann.



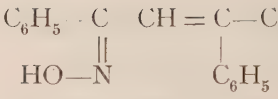
Indem die Hydroxylgruppe geradezu an die Phenylgruppe anstösst, wird sie von ihr sterisch so behindert, dass die üblichen Reaktionen hier nur sehr schwer oder gar nicht eintreten.

Die Derivate jener Oxime (Acetylverbindung, Urethan, Reduktionsprodukt etc.) sind im experimentellen Teile beschrieben.

---

1) Ber. XXIV 51.

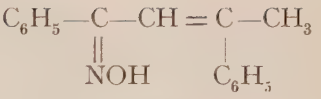
2) Journal für prakt. Chemie Band 66 pag. 362 (1902).



Syn-

Dypnonoxim Sm. 128°

1) weisse, derbe rhomboëdrische Krystalle
2) unlöslich in Wasser
3) leicht löslich in:
   Alkohol
   Aether
   Benzol
   Ligroin
   Eisessig
4) –
5) durch conc. Schwefelsäure entsteht Oxim v. Sm. P. 78
6) Phosphorpentachlorid lagert um in Anilid Sm. P. 121
7) Essigsäureanhydrid gibt Acetylverbindung Sm. P. 149—150
8) Isophenylcyanat gibt Urethan Sm. P. 74°
9) durch Reduktion entsteht Amin Sm. P. 232°.



Anti-

Dypnonoxim Sm. P. 78°

1) weisse leichte büschelförmige Krystallnadeln
2) unlöslich in Wasser
3) leicht löslich in:
   Alkohol
   Aether
   Benzol
   Eisessig
4) schwerlöslich in Ligroin
5) durch conc. Schwefelsäure bleibt es unverändert
6)
7)
8) Isophenylcyanat gibt Urethan Sm. P. 125—127
9)

Experimentelles.

Darstellung von Dypnon[1]).

Acetophenon wurde unter mässiger Kühlung mit trockener gasförmiger Salzsäure gesättigt und 24 Stunden sich selbst überlassen. Dann wurde unter gewöhnlichem Drucke der bis 220° übergehende Teil abdestilliert, der Rest im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen.

Fraktion I —230° bei 25 mm Druck.

Fraktion II 230—250° bei 25 mm Druck.

Das bei gewöhnlicher Temperatur abdestillierte, unveränderte Acetophenon und Fraktion I wurden wieder vereinigt, von neuem mit Salzsäure gesättigt und wie oben behandelt.

Fraktion II wurde abermals im Vakuum fraktioniert und der bei 240° und 25 mm Druck übergehende Teil besonders aufgefangen.

Es war dies ein schön gelbes klares dickes Oel, das auch durch Anwendung von grosser Kälte nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Delacre nannte es Dypnon, (dis-hypnon) Ausbeute circa 45 %.

---

1) Bulletins de l'académie royale de Belgique 1890 III Ser. 20 pag. 465.

Analyse:

I. 0,1895 g Subst. gaben 0,1103 H_2O und 0,5997 CO_2
II. 0,1538 g » » 0,0899 H_2O » 0,4658 CO_2

$C_{16}H_{14}O$.

Ber.:	Gef.: I.	II.
H 6,3	H 6,51	6,54
C 86,46	C 86,31	86,15

Darstellung des Oxim's.

Bei der Darstellung des Oxim's wurde dasselbe nach beistehender Formelgleichung erhalten. Es trat nicht, wie man nach den Untersuchungen von Harries[1]) hätte erwarten können, eine Anlagerung an die doppelte Bindung ein.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CH\!-\!\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}} = O \qquad H_2N\!-\!OH =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CH\!-\!\underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}} = NOH + H_2O$$

11,0 g salzsaures Hydroxylamin wurden in 600,0 g abs. Alkohol gelöst, 20,0 g Dypnon zugefügt und fünf Stunden unter Rückfluss auf dem Wasserbade erhitzt. Alsdann wurde möglichst schnell der grösste Teil des Alkohols (circa 400,0 g) abdestilliert, bei weiterem Verdunsten krystallisierte in grossen derben Krystallen ein schön weisser Körper aus, der nach öfterem Umkrystallisieren den Sm. P. 128° zeigte.

Es sind grosse, derbe, rhomboëdrische Krystalle von weisser Farbe, unlöslich in Wasser, leicht löslich in absol. Alkohol, Eisessig, Aether, Ligroin, Benzol. Halogen war nicht nachweisbar.

1) Ber. 32. 1317.

Der öfters umkrystallisierte reine Körper reduzierte Fehlingsche Lösung nicht, während das Rohprodukt sowohl, als die erste, zweite und selbst dritte Krystallisation noch deutlich Cu_2O aus Fehling'scher Lösung abschieden. Es war dies ein Beweis, dass sich neben dem neuen Körper noch unverändertes Hydroxylamin befand.

Leichter als durch fraktionierte Krystallisation liess sich das Gemenge von unverändertem salzsaurem Hydroxylamin und dem neuen Körper trennen, indem man mit Aether digerierte. Der neue Körper löste sich leicht in demselben auf, während das salzsaure Hydroxylamin (erkannt am Sm. P. 151°) in Aether unlöslich zurückblieb.

Die Ausbeute betrug 50 % des angewandten Dypnon's.

Analyse:

I. 0,1895 g Substanz gaben 9,8 ccm N [20° und 740 mm].

II. 0,1523 g Substanz gaben 7,9 ccm N [20° und 738 mm].

I. 0,1988 g Substanz gaben 0,1145 g H_2O und 0,5870 CO_3.

II. 0,1725 g Substanz gaben 0,0848 g H_2O und 0,5130 CO_2

$C_{16}H_{15}ON$.

Ber.	Gef. I	II
N 5,9	N 5,91	5,89
H 6,3	H 6,44	6,50
C 81,0	C 80,90	81,20

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode, mit 20,0 g absolutem Aether ausgeführt, ergab für

1) 0,1274 g Subst. eine Siedepunktserhöhung von 0,055°
2) 0,2567 » » » » 0,115°
3) 0,3719 0,195°

was dem Molekulargewichte

1) 250
2) 241
3) 206 entspricht.

Eine zweite Bestimmung in 15,0 g abs. Aether ergab für

1) 0,1758 g Subst. eine Siedepunktserhöhung von 0,085°
2) 0,3446 » » » » 0,18°
3) 0,4942 » » » » 0,27°
4) 0,6902 » » » » 0,35°

was dem Molekulargewichte

1) 282
2) 275
3) 263
4) 276 entspricht. Der Körper ist also monomolekular, da sich aus der Formel ein Molekulargewicht von 237 berechnet.

Als die Mutterlaugen dieses Oxim's längere Zeit gestanden hatten, war ein Krystallmagma abgeschieden worden, dessen Untersuchung ergab, dass es ebenfalls ein Oxim des Dypnon's ist. Derselbe Körper entsteht auch, wenn man obiges Oxim (Sm. 128°) mit conc. Schwefelsäure in der Wärme oder Kälte digeriert.

Es zeigt einen Sm. P. von 78° und da Dalacre angibt, dass sein Oxim bei 65° geschmolzen habe, vermutete ich, dass es vielleicht mit diesem identisch war.

Darstellung des Dypnonoxim's nach Delacre.

Ich arbeitete im Sinne seiner Vorschrift mit folgenden Mengenverhältnissen:

7,0 g salzsaures Hydroxylamin (1 Mol.) wurden in 300,0 g absol. Alkohol gelöst und die berechnete Menge metallisches Natrium (2,3), gelöst in 50,0 Alkohol absol. langsam zugefügt. Hierauf versetzte man mit 22,0 g Dypnon und liess unter öfterem Umschütteln circa 14 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Nach Verlauf dieser Zeit wurde das abgeschiedene Kochsalz durch Filtration entfernt, mit Aether versetzt, bis kein Chlornatrium mehr abgeschieden wurde, abermals filtriert und der grösste Teil des Alkohol-Aethergemisches abdestilliert. Bei weiterem Verdunsten des Alkohols schied sich ein weisser krystallinischer Körper ab, der aus büschelförmigen Nadeln bestand und nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Sm. P. 78° sowie die von uns an dem zweiten Oxim beobachteten Eigenschaften zeigte.

Er war leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

Analyse:

0,1728 g Subst. gaben 9,2 ccm N (20° u. 746 mm)
0,1957 g Subst. gaben 0,5764 CO_2 und 0,1090 H_2O

$C_{16}H_{15}ON$.

Ber.	N	5,9	Gef. N	6,09
	H	6,3	H	6,07
	C	81,0	C	80,45.

Umlagerung des Oxim's vom Smp. 128° in das Oxim vom Sm. P. 78°.

5,0 g Dypnonoxim (Sm. P. 128°) wurden in 50,0 conc. Schwefelsäure gelöst und eine Stunde im kochenden Wasserbade erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in einen grossen Ueberschuss kalten Wassers gebracht, der entstandene weisse Niederschleg abgesaugt und aus verdünntem Alkohol bis zum konstanten Sm. P. 78° umkrystalliert. Er war ein specifisch leichter Körper, der unter dem Mikroskope aus büschelförmigen feinen Nadeln bestehend erkannt wurde. Er war unlöslich im Wasser, leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, schwer löslich in Ligroin. Die Ausbeute betrug circa 3,5 g.

Analyse:

I. 0,1426 g Subst. gaben 7,5 ccm N [22° u. 741 mm]
0,2116 g Subst. gaben 0,6253 CO_2 u. 0,1272 g H_2O

II. 0,2014 g Subst. gaben 13,2 ccm N [22° u. 739 mm]
0,1329 g Subst. gaben 0,3940 CO_2 u. 0,0770 g H_2O

$C_{16}H_{15}ON$.

Ber.:	Gef.: I.	II.
N 5,9	N 5,94	6,01
H 6,3	H 6,72	6,43
C 81,0	C 80,59	80,86.

Dieser Körper zeigte mithin dieselbe quantitative Zusammensetzung wie das Dypnonoxim, war aber durch den Schmelzpunkt, Krystallform etc. vollständig verschieden.

Die Tafel'sche Reaktion auf Anilide mit conc. Schwefelsäure und Kaliumbichromat trat nicht ein.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann's Siedemethode mit 15,0 g absoluten Aether ausgeführt ergab für

1) 0,1708 g Subst. eine Siedepunktserhöhung v. 0,17°
2) 0,3766 g » » » v. 0,28°
3) 0,5430 g » » » v. 0,36°

was den Molekulargewichten

1) 144 2) 193 3) 273 entspricht.

Eine zweite Bestimmung ergab für

1) 0,1095 g Subst. eine Siedepunktserhöhung v. 0,065°
2) 0,2606 » » » » » 0,135°
3) 0,4036 » » » » » 0,27°
4) 0,5308 » » » » » 0,37°

was dem Molekulargewichte

1) 242 2) 278 3) 215 4) 206 entspricht.

Der Körper ist also monomolekular, da sich das Gewicht 237 aus der Formel berechnete.

Reduktion des Dypnonoxim's zu α-Phenyl-γ-γ-Methyl-Phenylallylamin.

3,0 g reines Oxim wurden in 20,0 g absolutem Alkohol gelöst und nach und nach 3,0 g metallisches Natrium in kleinen Stücken in die Lösung eingetragen. Nach Verlauf einer Stunde wurde das Reaktionsgemisch mit Salzsäure angesäuert, mit Wasser versetzt und der überschüssige Alkohol durch Destillation entfernt. Da hierdurch die Flüssigkeit milchig weiss wurde, schien noch unverändertes Oxim vorhanden zu sein, das durch Aether aus der sauren Lösung entfernt wurde. Hierauf wurde wieder alkalisch gemacht, mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung getrocknet und verdampft. Es hinterblieb ein rötliches

Oel, welches mit verdünnter Salzsäure einen weissen überaus voluminösen krystallinischen Körper gab, der bei weiterem Umkrystallisieren aus verdünnter Salzsäure den konstanten Sm. P. 232° hatte.

Er war unlöslich in reinem Wasser und Aether, schwer löslich in verdünnter Salzsäure. Die salzsaure Lösung gab mit Platinchlorid ein in sehr feinen langen Nadeln krystallisierendes Doppelsalz, desgleichen mit Goldchlorid. Pikrinsäure bildete ein aus langen gelben Nadeln bestehendes Pikrat.

Die Ausbeute betrug circa 20 % des angewandten Oxim's.

Analyse:

I. 0,1897 g Subst. gaben 9,3 ccm N [20° u. 739 mm]
0,1627 » » » 0,1054 H_2O u. 0,4417 CO_2
0,2011 » » » nach Carius 0,1093 AgCl
II. 0,1426 » » » 6,9 ccm N [21° und 741 mm]
0,1834 » » » 0,1112 H_2O u. 0,4984 CO_2
0,1495 » » » nach Carius 0,0802 AgCl

$C_{16}H_{17}NHCl$.

Ber.:	Gef.: I.	II.
N 5,4	N 5,6	5,54
H 6,94	H 7,25	7,10
C 74,13	C 74,05	74,10
Cl 13,71	Cl 13,44	13,28

Die Reaktion ist also nach folgenden Gleichungen verlaufen.

$$4Na + 4C_2H_5OH = 4C_2H_5ONa + 4H$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CHC(NOH) + 4H \quad =$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad |$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad C_6H_5$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CH - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{CH}} - NH_2 + H_2O$$

Wegen der geringen Ausbeute wurde auch die Reduktion mit Natrium und Amylalkohol durchgeführt.

Es wurden 10,0 g Oxim in 150,0 g Amylalkohol gelöst und diese Lösung tropfenweise zu 50,0 g siedendem Amylalkohol, der 10,0 g metallisches Natrium enthielt, zugefügt. Nachdem alles Natrium verbraucht war, gab man noch nach und nach 10,0 g des Metalles in die Lösung und liess circa 2 Stunden am Rückflusskühler kochen. Nach dieser Zeit wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Wasser ausgeschüttelt. Merkwürdigerweise ging das gebildete salzsaure Amin nicht in die wässerige Lösung, sondern blieb in dem Amylalkohol, aus welchem es durch Abdestillieren des überschüssigen Alkohols erhalten wurde. Durch Aether wurden die letzten Spuren des Amylalkohols entfernt und das zurückbleibende Amin, wie oben, aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert. Die Ausbeute war nicht besser wie oben, sie betrug auch circa 20 % des verwendeten Oxim's.

Die Reduktionen mit Natriumamalgam und mit Zinkstaub in essigsaurer und in salzsaurer Lösung führten zu den gleichen Resultaten.

Darstellung des Pikrats der Base.

1,0 g Pikrinsäure wurde in 200,0 g Wasser gelöst und in der Kälte mit einer Lösung von 0,5 g Amin in möglichst verdünnter Salzsäure versetzt. Es schieden sich sofort schön gelbe nadelförmige

Krystalle ab, die sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisieren liessen.

Sm. P. 191°.

Ausbeute: circa 0,5 g.

Das Pikrat ist leicht löslich in Alkohol, heissem Wasser, Eisessig, unlöslich in Aether, Benzol.

Analyse:

I. 0,2122 g Subst. gaben 24,3 ccm N [23° u. 729 mm]
II. 0,1869 » » » 21,5 » » [21° u. 743 mm]

$C_{22}H_{20}N_4O_7$.

Ber.:	Gef.: I.	II.
N 12,38	N 12,36	12,45.

Es lagert sich demnach die Pikrinsäure direkt an die Base an.

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CH - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\overset{|}{CH}} - NH_2[C_6H_2(NO_2)_3OH]$$

Platindoppelsalz der Base.

0,3 g salzsaures Amin wurden in verdünnter Salzsäure gelöst, mit 0,6 g Platinchlorid versetzt. Es entstand sofort ein Niederschlag von langen gelben Nadeln, welcher nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den konstanten Schmelzpunkt 198° zeigte. Gewonnen wurden 0,3 g.

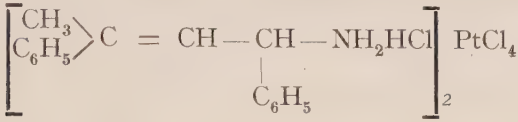
Analyse:

0,0956 g Subst. gaben beim Glühen im Platintiegel 0,0219 g Platin.

$C_{32}H_{36}N_2PtCl_6$.

Ber.: Pt. 22,79 Gef.: Pt. 22,84.

Die Formel stimmt also auf ein normales Doppelsalz



Einwirkung von Phenylcyanat auf Dypnonoxim (Sm. P. 128°).

1,2 Oxim wurden mit 0,6 g Phenylcyanat in 5,0 g Benzol gelinde erwärmt. Beim Erkalten schieden sich schön weisse Krystalle ab, welche bei 149—150° unter Zersetzung schmolzen. Sie waren löslich in Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser, Alkohol, Aether.

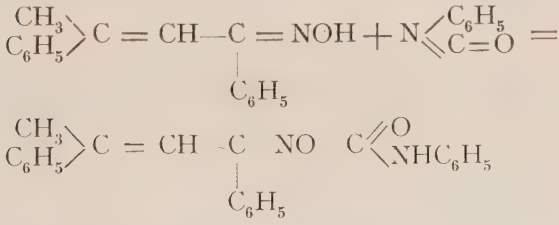
Analyse:

0,2129 g Subst. gaben 15,6 ccm N [20° u. 734 mm]
0,2196 g Subst. gaben 0,1140 H_2O u. 0,6246 CO_2

$C_{33}H_{20}N_2O_2$.

Ber.:		Gef.:	
N	7,86	N	8,08
H	5,60	H	5,80
C	77,50	C	77,57.

Die Reaktion verlief also nach folgender Gleichung:



Darstellung des Acetylkörpers vom Dypnonoxim (Sm. P. 128°).

1,0 Oxim wurde mit 10,0 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen conc. Schwefelsäure mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst über-

lassen. Das Reaktionsprodukt wurde hierauf in kaltes Wasser gegossen, mit Natriumbikarbonat neutralisiert und sofort ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers hinterblieb ein weisser fester Körper, der nach dem Umkrystallisieren aus verdünnter Essigsäure in kleinen nadelförmigen Krystallen vom Sm. P. 74° erhalten wurde.

Analyse:

0,1896 g Subst. gaben 8,4 ccm N [20° u. 749 mm]

0,1437 » » » 0,4077 CO_2 u. 0,0788 H_2O

$C_{16}H_{17}NO_2$.

Ber.:	Gef.:
N 5,00	N 5,09
C 77,4	C 77,3
H 6,1	H 6,13.

Die Reaktion verläuft also nach folgender Gleichung:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CH - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}} = N\overset{\cdots\cdots}{OH} \quad \overset{\cdots\cdots}{H}OOCCH_3 =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>\!C = CH - \underset{\displaystyle C_6H_5}{\underset{|}{C}} = NOOCCH_3 \quad + H_2O$$

Mit alkoholischem Kali verseift, wurde aus dem Acetylkörper das ursprüngliche Oxim vom Sm. P. 128° zurück erhalten.

Beckmannsche Umlagerung mit Phosphorpentachlorid.

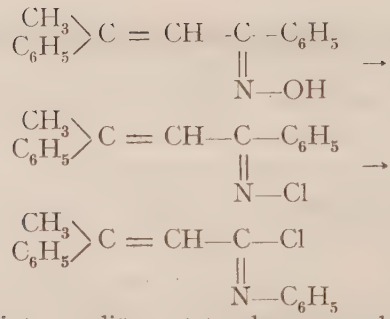
5,0 g Dypnonoxim (Sm. P. 128°) wurden in 50,0 g ganz absolutem Aether gelöst und langsam unter Umschütteln 7,5 g fein gepulvertes Phosphorpentachlorid in der Kälte eingetragen. Die Reaktion trat bald unter Erwärmen und Salzsäureentwickelung ein und es schied sich an den Wänden ein gelber Körper ab, der offenbar aus dem umgelagerten Chlorid des Oxim's bestand. Nach einstündigem Stehen wurde die ätherische Lösung wiederholt mit Eiswasser geschüttelt, der Aether mit Glaubersalz getrocknet und verdampft. Es hinterblieben Krystalle, die durch Umkrystallisieren erst aus verdünntem Alkohol, dann aus Benzol-Ligroin rein erhalten wurden. Ausbeute 2,0 g.

Es waren leichte weisse, glänzende, feine Nadeln vom Sm. P. 121° löslich in Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin. Da sie gegen Soda und Säuren sich indifferent verhielten, mussten sie einen neutralen Körper darstellen.

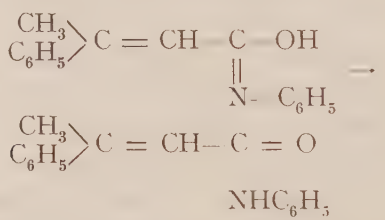
Fehling'sche Lösung wurde nicht reduziert. Beim Kochen mit Schwefelsäure (1 + 1), Verdünnen mit Wasser, alkalisch machen und Ausäthern wurde Anilin erhalten, das durch die Chlorkalkprobe identificiert wurde.

In conc. Schwefelsäure gelöst, mit einem Körnchen Kaliumbichromat geschüttelt, entstand eine rosenrote Färbung, welche in der Ruhe immer wieder verschwand. [Tafelsche Reaktion auf Anilide.]

Schon diese beiden Reaktionen zeigten mit Sicherheit an, dass sich das Oxim in ein Anilid umgelagert hatte. Die Reaktion dürfte nach folgenden Formeln vor sich gegangen sein:



Dies intermediär entstandene umgelagerte Chlorid des Oxim's wird durch Wasser unter Entwicklung von Salzsäure sofort wieder zersetzt.



Auch die Analyse bestätigte, dass dieser neue Körper die gleiche quantitative Zusammensetzung wie das Oxim hatte, es konnte also nur eine Umlagerung stattgefunden haben.

Analyse:

I. 0,1549 g Subst. gaben 8,4 ccm N [18° u. 738 mm]
0,1886 » » » 0,1063 H_2O u. 0,5617 CO_2
II. 0,1927 » » » 10,1 ccm N [20° u. 740 mm]
0,1416 » » » 0,0810 H_2O u. 0,4230 CO_2

$C_{16}H_{15}ON$.

Ber.:	Gef.: I.	II.
N 5,9	N 6,07	5,98
C 81,00	C 81,21	81,63
H 6,30	H 6,30	6,40

Wie bei gewöhnlicher Temperatur verläuft diese Umlagerung auch bei 10° in dem besprochenen Sinne.

Spaltung des Anilides.

Um nun zu beweisen, dass die räumlich angenommene Configuration des Oxim's bezw. Anilid's richtig ist, suchte ich das Anilid mit conc. Salzsäure zu spalten.

1,0 g Anilid wurde mit 5,0 g Säure im Rohre eingeschlossen und 4 Stunden auf 150° im Bombenofen erhitzt. Der Röhreninhalt wurde dann mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen verdampft. Aus der zurückbleibenden schmierigen Masse konnte die Säure noch nicht näher charakterisiert werden, da sie mit Produkten verunreinigt war, die durch Anlagerung von Salzsäure an die doppelte Bindung entstanden sind.

Zur Isolierung der Base wurde das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat mit Aether ausgeschüttelt, hinterliess circa 0,5 g Anilin.

Dieses wurde znerst durch die Chlorkalkprobe erkannt, dann durch einstündiges Erwärmen mit Eisessig in Acetanilid übergeführt (Sm. P. 112°).

Die Spaltung des Anilides ist also nach folgender Gleichung vor sich gegangen:

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C = CH-\underset{\displaystyle NHC_6H_5}{\underset{|}{C}} = O + \begin{matrix} OH \\ H \end{matrix} =$$

$$\begin{matrix} CH_3 \\ C_6H_5 \end{matrix}\!\!>C = CH-COOH + NH_2C_6H_5.$$

Es dürfte also dadurch bewiesen sein, dass die angenommene Configuration des Oxim's richtig ist,

d. h. die Phenylgruppe und die Hydroxylgruppe müssen übereinander stehen, da man nur bei einer solchen Stellung zum Anilin kommen kann.

Beckmannsche Umlagerung des Oxim's vom Sm. P. 78°.

Genau wie oben wurde dieses Oxim in ganz absolutem Aether gelöst, mit Phorphorpentachlorid versetzt, die ätherische Lösung mit Eiswasser gewaschen und nach dem Trocknen der Aether verdampft. Ich kam wieder zu dem Oxim zurück, selbst bei einem zweiten Versuche, den ich bei Wasserbadtemperatur ausführte.

Spaltung des Oxim's vom Sm. P. 78° mit conc. Salzsäure.

Da die Beckmann'sche Umlagerung bei diesem Oxim nicht eintrat, suchte ich durch direkte Spaltung dessen Configuration zu ermitteln.

Zuerst wurde, wie oben, 1,0 Oxim mit 5,0 conc. Salzsäure 4 Stunden im geschlossenen Rohre auf 150° erhitzt. Eine Zersetzung trat hierbei nicht ein, das unveränderte Oxim wurde wieder gewonnen.

Hierauf wurde mit der zehnfachen Menge conc. Salzsäure 6 Stunden unter Druck auf 180° erhitzt.

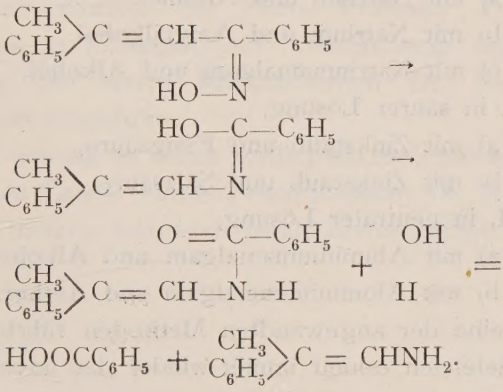
Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung getrocknet. Es hinterblieb eine braune Masse, die auf Thon gestrichen, fest wurde. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt ich einen weissen, blätterig krystallinischen Körper vom Sm. P. 120°. Da er auch leicht sublimierte und von Sodalösung

glatt gelöst wurde, durfte er wohl als Benzoesäure angesprochen werden.

Die salzsaure Lösung alkalisch gemacht, mit Wasserdampf destilliert, gab nur in ganz geringem Mafse eine Reaktion mit Chlorkalklösung.

Das Auftreten der Benzoesäure zeigt uns also direkt, dass hier die Phenylgruppe und Hydroxylgruppe nicht benachbart sein können.

Die Spaltung verläuft im Sinne folgender Formeln, wobei wir annehmen müssen, dass Umlagerung und Spaltung in einer Reaktion vor sich geht:



Einwirkung von Phenylcyanat auf das Oxim vom Sm. P. 78°.

1,2 g des Oxim's wurden in Benzol gelöst, mit einem Ueberschuss von Phenylcyanat (1,0 g) versetzt, in einem Bombenrohre eingeschlossen und 12 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen.

Es bildete sich ein nadelförmig krystallisierender Körper, der bei 125—127° unter Zersetzung schmolz. Er war leicht löslich in absolutem Alkohol, Aether, schwer löslich in Benzol und Ligroin, unlöslich in Wasser. Ausbeute 0,6 g.

Analyse:

0,1418 g Subst. gaben 9,4 ccm N [20° u. 749 mm]

$C_{23}H_{20}N_2O_2$

Ber.: N 7,86 Gef.: N 7,61.

Reduktion des Oxim's vom Sm. P. 78°.

Um auch aus diesem Oxim das Amin zu erhalten, versuchte ich es zu reduzieren. Die Reduktion wurde durchgeführt

I. in alkalischer Lösung,
   a) mit Natrium und Alkohol,
   b) mit Natrium und Amylalkohol,
   c) mit Natriumamalgam und Alkohol,

II. in saurer Lösung,
   a) mit Zinkstaub und Essigsäure,
   b) mit Zinkstaub und Salzsäure,

III. in neutraler Lösung,
   a) mit Aluminiumamalgam und Alkohol,
   b) mit Aluminiumamalgam und Aether.

Keine der angewandten Methoden führte jedoch zum Ziele, ich erhielt immer wieder das unveränderte Oxim zurück.

Versuche den Acetylkörper des Oxims vom Sm. P. 78° zu erhalten.

1,0 g Oxim wurde mit 10,0 g Essigsäureanhydrid und einem Tropfen conc. Schwefelsäure mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Hierauf wurde mit Wasser versetzt, durch Natriumbikarbonat neutralisiert und möglichst rasch ausgeäthert. Nach dem Trocknen und Verdunsten des Aethers hinterblieb ein dickes Oel, das nach

einiger Zeit erstarrte und als unverändertes Ausgangsprodukt erkannt wurde.

Ein zweiter Versuch wurde mit 1,0 Oxim, 1,0 g entwässertem Natriumacetat und 10,0 g Essigsäureanhydrid ausgeführt. Trotzdem dieses Gemenge auch längere Zeit unter Rückfluss erwärmt wurde, konnte ich nur das unveränderte Oxim wieder erhalten.

Die vorliegende Arbeit wurde im kgl. Universitäts-Laboratorium des Herrn Professor Dr. Otto Fischer zu Erlangen, auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Privatdozenten Dr. Ferdinand Henrich ausgeführt.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Privatdozenten Dr. Henrich hierfür meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Verfasser vorliegender Arbeit, Alfred Wirth, kath. Religion, wurde am 11. Sept. 1874 als Sohn des im Jahre 1897 zu Nürnberg verstorbenen prakt. Arztes Dr. Ferdinand Wirth und dessen Ehegattin Wilhelmine geb. Broenner zu Lohr a. M. geboren. Nach Vollendung seiner Gymnasialstudien zu Nürnberg widmete er sich im Jahre 1892 dem Apothekerberufe und konditionierte bis zum Oktober 1898 in verschiedenen Apotheken zu Nürnberg, Bad Kreuznach, Vevey, Lausanne, Bonn.

Im Wintersemester 1898/99 bezog derselbe die Universität Erlangen und legte im Sommer 1900 die pharmazeutische Staatsprüfung ab. Seit dieser Zeit oblag er dortselbst dem Studium der Naturwissenschaften, besonders der Chemie.